



BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

**Offenlegungsschrift**  
**DE 198 20 147 A 1**

Int. Cl.<sup>8</sup>  
**H 01 L 21/3205**  
H 01 L 21/768  
H 01 L 21/285

(21) Aktenzeichen: 198 20 147.8  
(22) Anmeldetag: 6. 5. 98  
(43) Offenlegungstag: 1. 7. 99

DE 198 20 147 A 1

(30) Unionspriorität:  
97-82126 31. 12. 97 KR  
(71) Anmelder:  
Samsung Electronics Co., Ltd., Suwon, Kyungki, KR  
(74) Vertreter:  
Patentanwälte Wilhelm & Dauster, 70174 Stuttgart

(72) Erfinder:  
Kang, Sang-bom, Seoul, KR; Chae, Yun-sook,  
Seoul, KR; Park, Chang-soo, Suwon, KR; Lee,  
Sang-in, Suwon, KR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verfahren zur Bildung einer leitfähigen Schicht mittels eines atomaren Schichtdepositionsprozesses

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bildung einer leitfähigen Schicht in Form einer Metallschicht oder einer Metallsilicidschicht unter Verwendung eines atomaren Schichtdepositionsprozesses.  
Erfindungsgemäß wird auf dem Halbleitersubstrat eine atomare Opfermetallschicht gebildet und diese dann unter gleichzeitigem Bilden einer atomaren Metallschicht durch Reagieren der atomaren Opfermetallschicht mit einem Metallhalogenidgas entfernt, wobei eine Mehrzahl atomarer Metallschichten übereinandergestapelt wird, indem wenigstens einmal abwechselnd die atomare Opfermetallschicht und die atomare Metallschicht gebildet werden. Zusätzlich kann eine atomare Siliziumschicht vor oder nach Bildung der atomaren Metallschicht eingebracht werden, um abwechselnd atomare Metallschichten und atomare Siliziumschichten übereinanderzustapeln, wodurch sich eine Metallsilicidschicht herstellen läßt.  
Verwendung z. B. zur Herstellung von Zwischenverbindungen in hochintegrierten Halbleiterbauelementen.

DE 198 20 147 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bildung einer leitfähigen Schicht auf einem Halbleitersubstrat unter Verwendung eines atomaren Schichtdepositionsprozesses.

- 5 Mit steigendem Integrationsgrad von Halbleiterbauelementen verringert sich das Entwurfsmaß. Dadurch erhöht sich das Aspektverhältnis von Kontaktlöchern, während die Übergangstiefe flacher wird. Die Übergangstiefe hängt direkt mit dem Kurzkanaleffekt eines MOS-Transistors zusammen. Das heißt, ein für ein hochintegriertes Halbleiterbauelement geeigneter MOS-Transistor benötigt eine kurze Kanallänge, und die Tiefe eines flachen Source/Drain-Bereichs, d. h. die Übergangstiefe, muß niedrig sein, um die Eigenschaften des MOS-Transistors mit dem kurzen Kanal zu verbessern. Eine  
10 Zwischenverbindungstechnologie zum Kontaktieren des flachen Übergangs mittels einer metallischen Zwischenverbindung benötigt eine Barrierenmetallschicht. Dies verhindert ein Eindringen der metallischen Zwischenverbindung in den flachen Übergang, d. h. das Phänomen der Übergangskurzschlußbildung wird vermieden. Häufig wird eine Titansitrid(TiN)-Schicht als Barrierenmetallschicht verwendet, und zwischen die Barrierenmetallschicht und den Übergang wird eine ohmsche Schicht, z. B. eine Titansilicidschicht, eingefügt. Die Titansilicidschicht mit einem Schmelzpunkt  
15 von 1540°C, einem Widerstand von 13  $\mu\Omega\text{cm}$  bis 16  $\mu\Omega\text{cm}$  und einer Barrierenhöhe von 0,6 eV bezogen auf eine n-leitende Störstellenschicht wird häufig für die ohmsche Schicht oder die Zwischenverbindung verwendet. Die für die ohmsche Schicht benutzte Titansilicidschicht wird durch Bilden einer Titanschicht auf dem Übergang, d. h. auf einem störstellendotierten Siliziumsubstrat (Störstellenschicht), und anschließendes Tempern erzeugt, um die Titanschicht und das Siliziumsubstrat miteinander in Reaktion zu bringen.

- 20 Bei einem herkömmlichen Verfahren zur Bildung der metallischen Zwischenverbindung wird, wie oben beschrieben, auf einer Störstellenschicht eine dielektrische Zwischenschicht gebildet, die strukturiert wird, um ein Kontaktloch zu erzeugen, das einen vorbestimmten Bereich der Störstellenschicht freilegt. Außerdem werden die ohmsche Schicht, die Barrierenmetallschicht und die metallische Zwischenverbindung nacheinander ganzflächig auf der resultierenden Struktur gebildet, in welcher das Kontaktloch erzeugt wurde. Die ohmsche Schicht kann durch Erzeugen einer Titanschicht  
25 auf der freigelegten Störstellenschicht und Tempern der Titanschicht oder durch Erzeugen der Titansilicidschicht direkt auf der Störstellenschicht erhalten werden. Die Titansilicidschicht muß bei einer ausreichend niedrigen Temperatur gebildet werden, um eine Schädigung der Störstellenschicht zu vermeiden.

- Es wurde daher bereits ein Verfahren zur Bildung einer Titansilicidschicht unter Verwendung eines plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidungsprozesses (PECVD) in den Veröffentlichungen J. Lee et al., Plasma Enhanced CVD of Blanket  $\text{TiSi}_2$  on Oxide Patterned Wafer, J. Electrochem. Soc., Band 139, Nr. 4, 1992, Seiten 1159 bis 1165 und Alan E. Morgan et al., Material characterization of Plasma-enhanced CVD titanium silicide, J. Vac. Sci. Technol. Band 4(3), 1986, Seiten 723 bis 731 vorgeschlagen. Wenn die Titansilicidschicht jedoch auf dem Kontaktloch mit hohem Aspektverhältnis in einem hochintegrierten Halbleiterbauelement gebildet wird, zeigt sie aufgrund der Plasmacharakteristik nur eine mäßige Stufenbedeckung. Indessen wurde in den Veröffentlichungen V. Ilderem et al., Optimized Deposition Parameters for Low pressure CVD titanium silicide, J. Electrochem. Soc., 1988, Seiten 2590 bis 2596 und G.J. Reynolds et al., Selective titanium disilicide by Low Pressure CVD, J. Appl. Phys. 65(8), 1989, Seiten 3212 bis 3218 ein Verfahren zur Bildung einer Titansilicidschicht unter Verwendung eines Niederdruck-CVD-Prozesses (LPCVD) bei 600°C oder mehr vorgeschlagen. Wenn die Titansilicidschicht jedoch bei 600°C oder mehr erzeugt wird, erhöht sich der Siliziumverbrauch der die Titanschicht kontaktierenden Störstellenschicht, was die Übergangslecksstromcharakteristik verschlechtert. Es ist daher schwierig, die mittels LPCVD erhaltene Titansilicidschicht an ein hochintegriertes Halbleiterbauelement anzupassen, das einen flachen Übergang erfordert.

- Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens zur Bildung einer leitfähigen Schicht mit vergleichsweise guter Stufenbedeckung bei relativ niedrigen Temperaturen unter Verwendung eines atomaren Schichtdepositionsprozesses zugrunde.

- 45 Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 1, 2 oder 3.

- Beim Verfahren nach Anspruch 1 ist speziell die Bildung einer atomaren Opfermetallschicht auf einem Halbleitersubstrat vorgesehen, die mit einem Metallhalogenidgas reagiert wird, um sie so zu entfernen und gleichzeitig eine atomare Metallschicht zu bilden, für die vom Metallhalogenidgas gelöste Metallatome abgeschieden werden. Vorzugsweise ist  
50 das Halbleitersubstrat ein Siliziumsubstrat und besitzt einen vorbestimmten Oberflächenbereich, in welchem ein störstellendotierter Übergang, d. h. eine Störstellenschicht, gebildet wird. Außerdem kann auf dem Halbleitersubstrat eine dielektrische Zwischenschichtstruktur mit einem Kontaktloch gebildet sein, das einen vorgegebenen Bereich der Störstellenschicht freilegt.

- Beim Verfahren nach Anspruch 2 werden zunächst in gleicher Weise wie beim Verfahren nach Anspruch 1 eine atomare Opfermetallschicht und eine atomare Metallschicht auf einem Halbleitersubstrat gebildet. Dann wird auf der atomaren Metallschicht eine atomare Siliziumschicht gebildet. Es werden dann abwechselnd eine Mehrzahl von atomaren Metallschichten und eine Mehrzahl von atomaren Siliziumschichten übereinandergeschichtet, indem nacheinander wenigstens einmal die atomare Opfermetallschicht, die atomare Metallschicht und die atomare Siliziumschicht gebildet werden. Durch geeignete Steuerung der Dicke der atomaren Metallschicht und der atomaren Siliziumschicht läßt sich auf  
60 diese Weise eine Metallsilicidschicht mit einem gewünschten Zusammensetzungsverhältnis erzeugen.

- Beim Verfahren nach Anspruch 3 werden analog zum Verfahren nach Anspruch 2 eine Mehrzahl von atomaren Siliziumschichten und eine Mehrzahl von atomaren Metallschichten aufeinander geschichtet, jedoch werden im Unterschied zum Verfahren nach Anspruch 2 jeweils zuerst die atomare Siliziumschicht und dann die atomare Opfermetallschicht, aus der die atomare Metallschicht erzeugt wird, gebildet.

- 65 Bei einem nach Anspruch 4 weitergebildeten Verfahren werden die atomare Opfermetallschicht und die atomare Metallschicht wenigstens einmal nacheinander auf einer anfänglichen atomaren Opfermetallschicht gebildet, welche die atomare Metallschicht darstellt, die anfänglich auf dem Halbleitersubstrat gebildet wird, so daß eine Metallschicht entsteht, die aus einer Mehrzahl von atomaren Metallschichten auf dem Halbleitersubstrat besteht. Die anfängliche Opfer-

metallschicht, welche die anfänglich auf dem Halbleitersubstrat gebildete atomare Opfermetallschicht darstellt, ist so zu bilden, daß die freiliegende Störstellenschicht ganzflächig vollständig bedeckt wird. Wenn die Oberfläche der durch das Kontaktloch freiliegenden Störstellenschicht nicht vollständig mit der anfänglichen atomaren Opfermetallschicht bedeckt ist, reagiert das Metallhalogenidgas mit der Störstellenschicht und schädigt diese. Daher kann vorgesehen sein, vor Bildung der anfänglichen atomaren Opfermetallschicht eine die Störstellenschicht ganzflächig vollständig bedeckende, anfängliche Opfermetallschicht aufzubringen.

In Weiterbildung der Erfindung gemäß Anspruch 5 wird das Halbleitersubstrat während der Bildung der anfänglichen Opfermetallschicht auf 300°C bis 500°C geheizt. Vorzugsweise besteht gemäß Anspruch 6 die anfängliche Opfermetallschicht aus demselben Material wie die atomare Opfermetallschicht. Gemäß Anspruch 7 wird die anfängliche Opfermetallschicht vorzugsweise unter Verwendung desselben Reaktionsgases gebildet, das auch zur Bildung der atomaren Opfermetallschicht benutzt wird. Die Bildung der anfänglichen Opfermetallschicht und der atomaren Opfermetallschicht kann dabei gemäß Anspruch 10 dadurch erfolgen, daß ein Opfermetall-Quellengas und ein reduzierendes Gas miteinander reagiert werden. Gemäß Anspruch 11 wird für das reduzierende Gas vorteilhafterweise  $H_2$ -Gas oder  $SiH_4$ -Gas eingesetzt.

In Weiterbildung der Erfindung nach Anspruch 9 werden die Materialien so gewählt, daß die Gibbsche freie Energie einer Zusammensetzung der Metallatomsorte der atomaren Opfermetallschicht und der Halogenatomsorte des Metallhalogenidgases höher ist als diejenige des Metallhalogenids. Dies gewährleistet, daß die Metallatome der atomaren Opfermetallschicht in der Lage sind, sich mit den Halogenatomen zu verbinden und keine bloße Kombination der Metallatome des Metallhalogenids mit den Halogenatomen vorliegt. Um beispielsweise eine aus Titan gebildete atomare Metallschicht auf dem Halbleitersubstrat zu erzeugen, wird als Metallhalogenid vorzugsweise  $TiCl_4$ -Gas,  $TiI_4$ -Gas,  $TiBr_4$ -Gas oder  $TiF_4$ -Gas eingesetzt, siehe Anspruch 12. Wenn das Metallhalogenid ein  $TiCl_4$ -Gas ist, ist die atomare Opfermetallschicht gemäß Anspruch 13 vorzugsweise eine Al-Schicht, eine La-Schicht, eine Pr-Schicht, eine In-Schicht, eine Ce-Schicht, eine Nd-Schicht oder eine Be-Schicht. Denn die Gibbsche freie Energie von  $TiCl_4$ -Gas ist geringer als diejenige von  $Al_2Cl_6$ -Gas,  $LaCl_3$ -Gas,  $PrCl_3$ -Gas,  $InCl_3$ -Gas,  $CeCl_3$ -Gas,  $NdCl_3$ -Gas oder  $BeCl_2$ -Gas. Analog ist die atomare Opfermetallschicht, wenn  $TiI_4$ -Gas für das Metallhalogenid zur Erzeugung einer aus Titan gebildeten atomaren Metallschicht auf dem Halbleitersubstrat eingesetzt wird, vorzugsweise eine Al-Schicht, eine Zr-Schicht oder eine Hf-Schicht. Denn die Gibbsche freie Energie von  $TiI_4$ -Gas ist geringer als diejenige von  $Al_2I_6$ -Gas,  $ZrI_4$ -Gas oder  $HfI_4$ -Gas.

Je nach Art der auf dem Halbleitersubstrat zu bildenden atomaren Metallschicht können verschiedene weitere Metallhalogenidgase gemäß Anspruch 12 verwendet werden, z. B.  $TaCl_5$ -Gas,  $TaI_5$ -Gas,  $TaBr_5$ -Gas,  $TaF_5$ -Gas,  $HfCl_4$ -Gas,  $HfI_4$ -Gas,  $HfBr_4$ -Gas,  $HfF_4$ -Gas,  $ZrCl_4$ -Gas,  $ZrI_4$ -Gas,  $ZrBr_4$ -Gas oder  $ZrF_4$ -Gas.

Wenn das Metallhalogenidgas der Oberfläche der resultierenden Struktur, auf der die atomare Opfermetallschicht oder die anfängliche Opfermetallschicht und die anfängliche atomare Opfermetallschicht gebildet sind, zugeführt wird, verbinden sich, wie oben beschrieben, die Metallatome in der atomaren Opfermetallschicht und die Metallatome in der anfänglichen Opfermetallschicht mit den Halogenatomen des Metallhalogenidgases, um so ein flüchtiges Gas zu erzeugen. Die Metallatome in dem Metallhalogenid, d. h. Übergangsmetallatome, werden dadurch auf dem Halbleitersubstrat abgeschieden, um eine atomare Metallschicht zu bilden.

Gemäß Anspruch 8 werden alle oder wenigstens ein Teil der atomaren Schichten vorzugsweise unter Aufheizen des Halbleitersubstrats auf 300°C bis 500°C gebildet.

In Weiterbildung der Erfindung gemäß Anspruch 30 ist ein Temperprozeß vorgesehen, durch den sich eine Metallsilicidschicht mit verbessertem Kontaktwiderstand erzeugen läßt. Der Tempervorgang wird gemäß Anspruch 31 vorzugsweise in Form eines schnellen thermischen Aufheizprozesses (RTP), eines Temperofenprozesses oder eines Vakuumtemperprozesses durchgeführt.

Die atomare Siliziumschicht wird in einer Weiterbildung gemäß Anspruch 28 unter Verwendung eines Siliziumquellengases erzeugt, d. h. eines Vorläufers, der Siliziumatome enthält. In Anspruch 29 sind bevorzugte Siliziumquellengase angegeben.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den übrigen, oben nicht explizit genannten Ansprüchen angegeben.

Erfindungsgemäß lassen sich somit eine Metallschicht oder eine Metallsilicidschicht mit ausgezeichneter Stufenbedeckung bei 500°C oder weniger auf der Oberfläche eines Halbleitersubstrates bilden, das ein Kontaktloch mit hohem Aspektverhältnis aufweist. Dadurch kann bei der Herstellung hochintegrierter Halbleiterspeicherbauelemente, die einen flachen Übergang erfordern, eine leitfähige Schicht mit ausgezeichneter Zuverlässigkeit gebildet werden, d. h. eine Barrierenmetallschicht oder eine ohmsche Schicht mit ausgezeichneter Zuverlässigkeit.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden nachfolgend beschrieben. Hierbei zeigen:

Fig. 1 ein Flußdiagramm zur Veranschaulichung der Prozeßabfolge eines ersten Ausführungsbeispiels,

Fig. 2 ein Zeitsteuerungsdiagramm zur weiteren Veranschaulichung des Ausführungsbeispiels von Fig. 1,

Fig. 3 ein Flußdiagramm zur Veranschaulichung der Prozeßabfolge eines zweiten Ausführungsbeispiels,

Fig. 4 ein Zeitsteuerungsdiagramm zur weiteren Veranschaulichung des zweiten Ausführungsbeispiels,

Fig. 5 ein schematisches Blockdiagramm einer vorliegend verwendeten Anlage zur Bildung einer leitfähigen Schicht,

Fig. 6 eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des Querschnitts einer erfindungsgemäß aufgetragenen Titanschicht und

Fig. 7 Diagramme von Messungen von Komponenten der Titanschicht von Fig. 6 durch Röntgenstrahlfluoreszenzanalyse.

Die in Fig. 5 gezeigte Anlage, die zur erfindungsgemäßen Bildung einer leitfähigen Schicht verwendet wird, beinhaltet eine Reaktionskammer 51, einen am Boden der Reaktionskammer 51 angebrachten Halter 53, um darauf ein Halbleitersubstrat 55 zu platzieren, einen über dem Halter 53 montierten Duschkopf 57 zum Injizieren eines Reaktionsgases in die Reaktionskammer 51 sowie eine an die Reaktionskammer 51 angeschlossene Vakuumpumpe 59 zur Steuerung des Drucks in der Reaktionskammer 51. Der Duschkopf 57 beinhaltet hierbei zwei voneinander separierte Gaseinlässe A und

B. Über den Gaseinlaß A werden ein Metallquellengas und ein Inertgas in die Reaktionskammer 51 eingeleitet, während über den Gaseinlaß B ein Siliziumquellengas, ein Opfermetallquellengas und ein reduzierendes Gas in die Reaktionskammer 51 injiziert werden. Dies dient dazu, die Reaktion der Gase in einem der Einlässe A und B vor Erreichen der Kammer 51 zu unterdrücken. Die Zufuhr des Metallquellengases und des Inertgases zum Gaseinlaß A wird durch ein erstes bzw. ein zweites Ventil V1, V2 gesteuert, und die Zufuhr des Siliziumquellengases, des Opfermetallquellengases und des reduzierenden Gases zum Gaseinlaß B wird durch ein drittes, ein viertes bzw. ein fünftes Ventil V3, V4, V5 gesteuert.

Bei einem ersten Ausführungsbeispiel, das unter Bezugnahme auf die Fig. 1, 2 und 5 erläutert wird, ist auf dem Halbleitersubstrat ein störstellendotierter Übergang, d. h. eine Störstellenschicht, gebildet, z. B. auf der Oberfläche eines vorbestimmten Bereichs eines Siliziumsubstrates. Die Störstellenschicht, die einem Source/Drain-Bereich eines MOS-Transistors entspricht, ist für ein hochintegriertes Halbleiterbauelement auf eine Tiefe von 0,1 µm oder weniger zu bilden, da der Kurzkanaleffekt des MOS-Transistors in enger Beziehung zur Übergangstiefe steht. Das heißt, der Kurzkanaleffekt des MOS-Transistors verbessert sich mit flacher werdender Übergangstiefe der Störstellenschicht. Auf der mit der Störstellenschicht versehenen, resultierenden Struktur wird ganzflächig eine dielektrische Zwischenschicht gebildet, die strukturiert wird, um ein Kontaktloch zu erzeugen, das einen vorbestimmten Bereich der Störstellenschicht freilegt. Hierbei erhöht sich mit zunehmendem Integrationsgrad des Halbleiterbauelementes die Dicke der dielektrischen Zwischenschicht, und der Durchmesser des Kontaktlochs verringert sich. Mit steigendem Integrationsgrad des Halbleiterbauelementes erhöht sich daher das Aspektverhältnis des Kontaktlochs. Das Halbleitersubstrat 55, in welchem das Kontaktloch gebildet wurde, wird auf den Halter 53 geladen, der in der Reaktionskammer der Anlage zur Bildung einer leitfähigen Schicht installiert ist. In einem ersten Schritt 10 von Fig. 1 wird außerdem ein Prozeßzyklus-Zählwert n anfänglich auf null gesetzt, und gleichzeitig wird ein Zahlenwert k festgelegt, der die Anzahl gewünschter Prozeßzyklen anzeigt.

Anschließend werden, nachdem die Temperatur Ts des Halbleitersubstrates 55 auf 300°C bis 550°C gesteuert wurde, das zweite, vierte und fünfte Ventil V2, V4 und V5 geöffnet, so daß das Inertgas, das Opfermetallquellengas und das reduzierende Gas für eine vorbestimmte Zeitdauer in die Kammer 51 injiziert werden, um dadurch eine anfängliche Opfermetallschicht ganzflächig auf dem Halbleitersubstrat 55 aufzubringen, in welchem das Kontaktloch gebildet ist (Schritt 11). Das Opfermetallquellengas und das reduzierende Gas mischen sich im Gaseinlaß B, reagieren aber wegen der niedrigen Temperatur im Gaseinlaß B von 100°C bis 150°C nicht miteinander. Der Druck in der Reaktionskammer 51 wird hierbei auf 10 Torr oder weniger gesteuert. Vorzugsweise ist die anfängliche Opfermetallschicht eine Metallschicht, die in der Lage ist, leicht mit einem Metallquellengas zu reagieren, das in einem nachfolgenden Prozeß zur Bildung einer gewünschten atomaren Metallschicht verwendet wird, d. h. mit einem Metallhalogenidgas aus einem Übergangsmetall und einem Halogenelement. Um beispielsweise eine atomare Titanmetallschicht zu bilden, ist für das Metallhalogenidgas vorzugsweise ein titanhaltiges Metallhalogenid wünschenswert, wie ein TiCl<sub>4</sub>-Gas, ein TiI<sub>4</sub>-Gas, ein TiBr<sub>4</sub>-Gas oder ein TiF<sub>4</sub>-Gas. Außerdem sind, wenn das TiCl<sub>4</sub>-Gas als das Metallhalogenidgas verwendet wird, für die anfängliche Opfermetallschicht eine Al-Schicht, eine La-Schicht, eine Pr-Schicht, eine In-Schicht, eine Ce-Schicht, eine Nd-Schicht oder eine Be-Schicht wünschenswert. Hierbei wird die Al-Schicht für die anfängliche Opfermetallschicht am meisten bevorzugt. Der Grund hierfür ist, daß Aluminium bezüglich Cl die höchste Gibbs'sche freie Energie aufweist, wie in Tabelle 1a gezeigt, und verschiedene Vorläufer besitzt. Für das Inertgas werden vorzugsweise Argongas oder Stickstoffgas verwendet, und für das reduzierende Gas wird Wasserstoffgas eingesetzt. Das reduzierende Gas reduziert das Opfermetallquellengas. Die Gibbs'sche Energie für verschiedene Metallhalogenidgase bei einer Absoluttemperatur von 700°K, d. h. 427°C, ist in den nachstehenden Tabellen 1a, 1b, 2, 3 und 4 aufgelistet.

Gibbssche freie Energie verschiedener, chlorhaltiger Metallhalogenidgase bei 427°C

V rbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche, freie Energie (kJ/mol)
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	-1121,9	HfCl <sub>3</sub>	-626,7	BeCl <sub>2</sub>	-373,1
ThCl <sub>4</sub>	-895,8	EuCl <sub>3</sub>	-621,6	BCl <sub>3</sub>	-367,7
UCl <sub>5</sub>	-811,9	YbCl <sub>3</sub>	-621,5	SiCl <sub>3</sub>	-365,7
HfCl <sub>4</sub>	-804,7	K <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-609,8	SnCl <sub>4</sub>	-362,3
ZrCl <sub>4</sub>	-777,6	Rb <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-607,6	InCl <sub>3</sub>	-335,8
LaCl <sub>3</sub>	-708,9	Li <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-597,8	AlCl <sub>2</sub>	-305,5
PrCl <sub>3</sub>	-706,9	SiCl <sub>4</sub>	-569,6	TaCl <sub>3</sub>	-300,1
In <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	-703,7	AlCl <sub>3</sub>	-550,1	GeCl <sub>3</sub>	-299,8
CeCl <sub>3</sub>	-699,5	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	-526,8	MnCl <sub>2</sub>	-286,4
NdCl <sub>3</sub>	-696,6	BaCl <sub>2</sub>	-524,3	WCl <sub>6</sub>	-285,6
Be <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	-692,6	SrCl <sub>2</sub>	-498,1	CsCl	-276,7
TiCl <sub>4</sub>	-678,3	TaCl <sub>4</sub>	-497,5	ZnCl <sub>2</sub>	-273,5
GdCl <sub>3</sub>	-674,3	CaCl <sub>2</sub>	-489,1	WCl <sub>4</sub>	-267,6
TbCl <sub>3</sub>	-668,1	PbCl <sub>4</sub>	-462,1	Ti <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-259,8
HoCl <sub>3</sub>	-659,7	VaCl <sub>4</sub>	-447,2	GaCl <sub>2</sub>	-258,4
ErCl <sub>3</sub>	-651,7	GeCl <sub>4</sub>	-410,8	SbCl <sub>5</sub>	-249,9
Cs <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-644,1	MgCl <sub>2</sub>	-407,8	Cu <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	-242,9
TmCl <sub>3</sub>	-641,5	Fe <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	-406,5	PCl <sub>3</sub>	-242,3
TaCl <sub>5</sub>	-636,6	GaCl <sub>3</sub>	-388,6	FeCl <sub>3</sub>	-240,6

(Tabelle 1b)

Gibbssche freie Energie verschiedener, chlorhaltiger Metallhalogenidgase bei 427°C

Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche, freie Energie (kJ/mol)
InCl <sub>2</sub>	-240,2	CaCl	-165,1	NiCl <sub>2</sub>	-101,8
BiCl <sub>3</sub>	-238,5	TeCl <sub>4</sub>	-136,4	HCl	-98,7
AsCl <sub>3</sub>	-231,4	HgCl <sub>2</sub>	-136,2	SeCl <sub>2</sub>	-50,5
SnCl <sub>2</sub>	-215,8	TeCl <sub>2</sub>	-134,6	BiCl	-30,9
BaCl	-198,5	CoCl <sub>2</sub>	-125,2	BeCl	-6,2
SiCl <sub>2</sub>	-195,5	GaCl	-123,1	AgCl	29,6
SrCl	-181,5	AlCl	-111,8	BCl	74,3
FeCl <sub>2</sub>	-174,5	BCl <sub>2</sub>	-109,9	SiCl	123,7

(Tabelle 2)

Gibbssche freie Energie verschiedener jodhaltiger Metallhalogenidgase bei 427°C

Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche, freie Energie (kJ/mol)
ThI <sub>4</sub>	-512	ZrI <sub>4</sub>	-409	TiI <sub>4</sub>	-320
Al <sub>2</sub> I <sub>6</sub>	-510	HfI <sub>4</sub>	-405	PbI <sub>4</sub>	-266
K <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	-480	DyI <sub>3</sub>	-402	MgI <sub>2</sub>	-239
LaI <sub>3</sub>	-457	TmI <sub>3</sub>	-399	CuI	-237
PrI <sub>3</sub>	-448	GdI <sub>3</sub>	-388	CsI	-220
CeI <sub>3</sub>	-442	BaI <sub>2</sub>	-380	TaI <sub>5</sub>	-202
NdI <sub>3</sub>	-438	UI <sub>4</sub>	-377	SiI <sub>4</sub>	-150
Li <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	-427	SrI <sub>2</sub>	-353	HI	-11,8
ErI <sub>3</sub>	-410	CaI <sub>2</sub>	-338	-	-

(Tabelle 3)

Gibbssche freie Energie verschiedener bromhaltiger Metallhalogenidgase bei 427°C

Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)
Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	-860	HoBr <sub>3</sub>	-567	CaBr <sub>2</sub>	-435
Mg <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	-764	ErBr <sub>3</sub>	-566	PbBr <sub>4</sub>	-428
ThBr <sub>4</sub>	-743	TmBr <sub>3</sub>	-563	TaBr <sub>5</sub>	-424
HfBr <sub>4</sub>	-639	TbBr <sub>3</sub>	-559	EuBr <sub>2</sub>	-413
ZrBr <sub>4</sub>	-627	DyBr <sub>3</sub>	-559	SiBr <sub>4</sub>	-387
LaBr <sub>3</sub>	-621	GdBr <sub>3</sub>	-551	Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-187
CeBr <sub>3</sub>	-616	Li <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-534	WBr <sub>6</sub>	-139
PrBr <sub>3</sub>	-612	TiBr <sub>4</sub>	-527	HBr	-58,6
UBr <sub>4</sub>	-602	Na <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-510	-	-
NdBr <sub>3</sub>	-598	SrBr <sub>2</sub>	-453	-	-

(Tabelle 4)

Gibbssche freie Energie verschiedener fluorhaltiger Metallhalogenidgase bei 427°C

Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)	Verbindung	Gibbssche freie Energie (kJ/mol)
Al <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-2439	HfF <sub>4</sub>	-1592	Li <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	-1457
UF <sub>6</sub>	-1958	ZrF <sub>4</sub>	-1587	PrF <sub>3</sub>	-1231
TaF <sub>5</sub>	-1687	S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	-1581	AsF <sub>3</sub>	-1080
ThF <sub>4</sub>	-1687	SiF <sub>4</sub>	-1515	CuF <sub>2</sub>	-287,3
Mg <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	-1624	WF <sub>6</sub>	-1513	HF	-277,1
NbF <sub>5</sub>	-1607	TiF <sub>4</sub>	-1467	-	-

Ein Metallquellengas und eine anfängliche Opfermetallschicht, die zur Bildung einer gewünschten atomaren Metallschicht auf einem Halbleitersubstrat geeignet sind, können von den Tabellen 1 bis 4 ausgewählt werden. Um beispielsweise eine atomare Titanschicht als atomare Metallschicht zu bilden, ist für die anfängliche Opfermetallschicht eine Al-Schicht, eine La-Schicht, eine Pr-Schicht, eine In-Schicht, eine Ce-Schicht, eine Nd-Schicht oder eine Be-Schicht wünschenswert, und für das Metallquellengas ist ein TiCl<sub>4</sub>-Gas wünschenswert. Vorzugsweise ist das Opfermetallquellengas zur Bildung der Al-Schicht als einer anfänglichen Opfermetallschicht ein Al-haltiger Vorläufer, z. B. (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlH, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>AlH, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Al, AlH<sub>3</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AlH, oder (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N : AlH<sub>3</sub>. Analog ist es bevorzugt, daß das Opfermetallquellengas zur Bildung der La-Schicht als einer anfänglichen Opfermetallschicht ein La-haltiger Vorläufer,

z. B.  $(C_2H_5)_3La$  oder  $(C_2H_7C_4H_4)_3La$ , und das Opfermetallquellengas zur Bildung der Pr-Schicht als einer anfänglichen Opfermetallschicht ein Pr-haltiger Vorläufer ist, wie  $(C_2H_5)_3Pr$  oder  $(C_2H_7C_4H_4)_3Pr$ . Ebenso ist es bevorzugt, daß das Opfermetallquellengas zur Bildung der In-Schicht als einer anfänglichen Opfermetallschicht ein In-haltiger Vorläufer ist, z. B.  $C_2H_5In$ ,  $(CH_3)_3CIn$ ,  $(C_2H_5)_3In$  oder  $(CH_3)_3In$ . Des weiteren ist bevorzugt, daß das Opfermetallquellengas zur Bildung der Ce-Schicht als einer anfänglichen Opfermetallschicht ein Ce-haltiger Vorläufer ist, z. B.  $(C_2H_5)_3Ce$  oder  $(C_2H_7C_4H_4)_3Ce$ . Analog ist es bevorzugt, daß das Opfermetallquellengas zur Bildung der Nd-Schicht als einer anfänglichen Opfermetallschicht ein Nd-haltiger Vorläufer ist, z. B.  $(C_2H_5)_3Nd$  oder  $(C_2H_7C_4H_4)_3Nd$ . Außerdem ist es bevorzugt, daß das Opfermetallquellengas zur Bildung der Be-Schicht als einer anfänglichen Opfermetallschicht ein Be-haltiger Vorläufer ist, z. B.  $Be(C_2H_5)_2$ . Der Al-haltige Vorläufer wird als das Opfermetallquellengas am meisten bevorzugt. Der Grund hierfür liegt darin, daß Al eine höhere Gibbssche freie Energie mit Halogenatomen, z. B. Cl, I, Br oder F, aufweist als jedes andere Übergangselement, wie in den Tabellen 1a bis 4 gezeigt, und zudem verschiedene Vorläufer besitzt, wie oben beschrieben.

Wenn die Al-Schicht als anfängliche Opfermetallschicht gebildet wird, ist TMA (Trimethylaluminium;  $(CH_3)_3Al$ ) ein typischer Vorläufer für das Opfermetallquellengas. Das  $H_2$ -Gas, welches das reduzierende Gas ist, reagiert hierbei mit dem TMA-Gas, so daß das  $CH_3$  des TMA-Gases in  $CH_4$  umgewandelt wird. Das  $CH_4$  wird aus der Reaktionskammer 51 abgeführt, und die Al-Atome werden auf der Oberfläche des Halbleitersubstrats zur Bildung der Al-Schicht abgeschieden. Anschließend wird ein peripherer Teil der resultierenden Struktur, wo die anfängliche Opfermetallschicht gebildet wurde, mit dem Inertgas gespült, um das in der Reaktionskammer 51 verbliebene Opfermetallquellengas vollständig abzuführen (Schritt 13), was einen ersten Spülprozeß darstellt. Das reduzierende Gas kann während des ersten Spülprozesses zugeführt werden. Außerdem wird die Temperatur des Halbleitersubstrates bei  $300^\circ C$  bis  $500^\circ C$  gehalten. Hierbei kann die Temperatur des Halbleitersubstrates während der Bildung der anfänglichen Opfermetallschicht so eingestellt werden, daß sie gleich groß wie die Temperatur des Halbleitersubstrates während des ersten Spülprozesses oder von dieser verschieden ist.

Nach Abschluß des ersten Spülprozesses werden das Opfermetallquellengas, das reduzierende Gas und das Inertgas in die Reaktionskammer 51 injiziert, um das Opfermetallquellengas mit dem reduzierenden Gas zur Reaktion zu bringen, so daß eine atomare Opfermetallschicht auf der anfänglichen Opfermetallschicht gebildet wird (Schritt 15). Wenn für das Opfermetallquellengas und das reduzierende Gas z. B. TMA( $(CH_3)_3Al$ )-Gas bzw.  $H_2$ -Gas verwendet werden, wird eine Al-Schicht als atomare Opfermetallschicht gebildet. Die atomare Opfermetallschicht wird hierbei aus demselben Material gebildet wie die anfängliche Opfermetallschicht. Wenn beispielsweise die anfängliche Opfermetallschicht die Al-Schicht ist, wird auch die atomare Opfermetallschicht aus Al gebildet. Außerdem wird die atomare Opfermetallschicht unter Verwendung desselben Opfermetallquellengases gebildet, das auch zur Bildung der anfänglichen Opfermetallschicht eingesetzt wird. Die Dicke der atomaren Opfermetallschicht beträgt dabei vorzugsweise 0,4 nm bis 0,5 nm. Wenn hierbei die freigelegte Störstellenschicht ganzflächig mit der atomaren Opfermetallschicht bedeckt wird, kann der Prozeß zur Bildung der anfänglichen Opfermetallschicht weggelassen werden. Mit anderen Worten, die anfängliche Opfermetallschicht dient dazu, ein Reagieren des Metallquellengases, das während der Bildung der atomaren Metallschicht in die Reaktionskammer 51 injiziert wird, mit Siliziumatomen in der Störstellenschicht zu verhindern.

Der periphere Bereich der resultierenden Struktur, wo die Opfermetallschicht gebildet wurde, wird mit dem Inertgas gespült, um das Opfermetallquellengas, das in der Reaktionskammer 51 verblieben ist, vollständig abzuführen (Schritt 17), was einen zweiten Spülprozeß darstellt. Das reduzierende Gas kann während des zweiten Spülprozesses zugeführt werden. Nach Abschluß des zweiten Spülprozesses werden das Metallquellengas, das Inertgas und das reduzierende Gas in die Reaktionskammer 51 eingeleitet, um auf diese Weise die atomare Opfermetallschicht und die anfängliche Opfermetallschicht zu entfernen und gleichzeitig eine atomare Metallschicht ganzflächig auf dem Halbleitersubstrat zu bilden (Schritt 19). Hierbei wird als Metallquellengas vorzugsweise ein Metallhalogenidgas verwendet, das Metallatome der zu bildenden Metallschicht enthält, z. B.  $TiCl_4$ . Das Inertgas, z. B.  $N_2$ -Gas oder Ar-Gas, ist ein Trägergas für das Metallquellengas, d. h. für das Metallhalogenidgas. Wenn sowohl die atomare Opfermetallschicht als auch die anfängliche Opfermetallschicht aus einer Al-Schicht bestehen und für das Metallhalogenidgas  $TiCl_4$ -Gas verwendet wird, wird durch die Kombination von Al-Atomen der Al-Schicht mit Cl-Atomen aus  $TiCl_4$  ein  $Al_2Cl_6$ -Gas erzeugt, und Ti-Atome, die von dem  $TiCl_4$ -Gas gelöst werden, scheiden sich auf dem Halbleitersubstrat ab, um eine Ti-Schicht zu bilden. Das als  $Al_2Cl_6$ -Gas wird aus der Reaktionskammer 51 ausgetrieben.

Da die Gibbssche freie Energie von  $Al_2Cl_6$  höher ist als diejenige des  $TiCl_4$ -Gases, wie in Tabelle 1a gezeigt, reagiert die Al-Schicht mit dem  $TiCl_4$ -Gas, um die Ti-Schicht zu bilden. Anstelle des  $TiCl_4$ -Gases kann für das Halogenidgas  $TaCl_5$ -Gas,  $HfCl_4$ -Gas,  $ZrCl_4$ -Gas,  $TiI_4$ -Gas,  $TaI_5$ -Gas,  $HfI_4$ -Gas,  $ZrI_4$ -Gas,  $TiBr_4$ -Gas,  $TaBr_5$ -Gas,  $HfBr_4$ -Gas,  $ZrBr_4$ -Gas,  $TiF_4$ -Gas,  $TaF_5$ -Gas,  $HfF_4$ -Gas oder  $ZrF_4$ -Gas verwendet werden. Um eine Hf-Schicht oder eine Zr-Schicht unter Verwendung des  $HfCl_4$ -Gases bzw. des  $ZrCl_4$ -Gases als das Metallhalogenidgas zu bilden, ist die Al-Schicht für die atomare Opfermetallschicht oder die anfängliche Opfermetallschicht optimal. Dies liegt daran, daß die Gibbsschen freien Energien von  $HfCl_4$ -Gas und  $ZrCl_4$ -Gas höher sind als diejenigen von  $LaCl_3$ -Gas,  $PrCl_3$ -Gas,  $In_2Cl_6$ -Gas,  $CeCl_3$ -Gas,  $NdCl_3$ -Gas und  $Be_2Cl_4$ -Gas, wie in Tabelle 1a gezeigt. Außerdem ist die Al-Schicht zur Bildung einer gewünschten atomaren Metallschicht, meistens unter Verwendung der Metallhalogenidgase, für die atomare Opfermetallschicht oder die anfängliche Opfermetallschicht am meisten zu bevorzugen, wie aus den Tabellen 2 bis 4 hervorgeht. Vorzugsweise werden die Schritte 13, 15, 17 und 19, d. h. der erste Spülvorgang, das Bilden der atomaren Opfermetallschicht, der zweite Spülvorgang und die Bildung der atomaren Metallschicht, bei derselben Temperatur durchgeführt. Nach Bildung der atomaren Metallschicht wird der Zählwert n um eins erhöht (Schritt 21), und der erhöhte Zählwert n wird mit der Zahl k anfänglich vorgegebener Zyklen verglichen (Schritt 23). Wenn der erhöhte Wert n kleiner als die Zahl k anfänglich vorgegebener Zyklen ist, werden die Schritte 13, 15, 17 und 19, d. h. der erste Spülvorgang, die Bildung der atomaren Opfermetallschicht, der zweite Spülvorgang und die Bildung der atomaren Metallschicht, wiederholt durchgeführt, bis der Zählwert n gleich der Zahl k vorgegebener Zyklen ist, um dadurch eine Metallschicht gewünschter Dicke auf dem Halbleitersubstrat zu erzeugen. Wenn die resultierende Struktur, welche die gebildete Metallschicht beinhaltet, bei einer vorgegebenen Temperatur getempert wird, bildet sich eine Metallsilicidschicht an der Grenzfläche zwischen einer Störstel-



lenschicht und der Metallschicht. Die Metallsilicidschicht ist hierbei eine ohmsche Schicht, welche den Kontaktwiderstand zwischen der Metallschicht und der Störstellenschicht verbessert.

Fig. 6 zeigt eine erfindungsgemäß gebildete Ti-Schicht. Für das Beispiel von Fig. 6 lag die Temperatur  $T_s$  des Halbleitersubstrates während der Bildung einer anfänglichen Opfermetallschicht, des ersten Spülvorgangs, der Bildung der atomaren Opfermetallschicht, des zweiten Spülvorgangs und der Bildung der atomaren Metallschicht bei 450°C. Die anfängliche Opfermetallschicht wurde aus der Al-Schicht durch Reagieren von TMA-Gas mit  $H_2$ -Gas für ungefähr 10 s gebildet. Hierbei wurde auch inertes  $N_2$ -Gas in die Reaktionskammer injiziert. Das  $N_2$ -Gas und das  $H_2$ -Gas wurden in die Reaktionskammer mit Flußraten von 40 sccm bzw. 1.000 sccm eingespeist, und der Druck in der Reaktionskammer betrug ungefähr 3 Torr. Zudem wurde das TMA-Gas unter Verwendung eines Gasspülers bei Raumtemperatur erzeugt. Hierbei wurde für das TMA-Gas kein Trägergas benutzt, so daß das TMA-Gas mit einer Druckdifferenz zwischen dem Dampfdruck des TMA-Gases und dem Druck in der Reaktionskammer in letztere eingeleitet wurde. Nach Bildung der anfänglichen Opfermetallschicht in Form einer Al-Schicht wurde das TMA-Gas nicht mehr zugeführt, und der erste Spülprozeß wurde für ungefähr 5 s durchgeführt, um das in der Reaktionskammer verbleibende TMA-Gas vollständig zu entfernen. Hierbei wurden das  $N_2$ -Gas und das  $H_2$ -Gas kontinuierlich eingeleitet, um den Druck in der Reaktionskammer bei etwa 8 Torr zu halten. Nach Abschluß des ersten Spülvorgangs wurde TMA-Gas in die Reaktionskammer für etwa 1 s eingeleitet, so daß das  $H_2$ -Gas mit dem TMA-Gas reagierte, um eine dünne atomare Opfermetallschicht in Form einer atomaren Al-Schicht zu bilden. Dann wurde kein TMA-Gas mehr zugeführt, und ein zweiter Spülvorgang wurde in derselben Weise wie der erste Spülvorgang durchgeführt. Daraufhin wurde  $TiCl_4$ -Metallquellengas in die Reaktionskammer für ungefähr 5 s eingeleitet, wodurch die Al-Schicht und das  $TiCl_4$ -Gas miteinander reagierten, um ganzflächig auf dem Halbleitersubstrat eine atomare Ti-Schicht zu bilden. Anschließend wurden die Schritte der ersten Spülung, der Bildung der atomaren Opfermetallschicht, der zweiten Spülung und der Bildung der atomaren Metallschicht nacheinander fünfzig Mal wiederholt.

Es ist aus Fig. 6 ersichtlich, daß die Ti-Schicht erfindungsgemäß im Inneren des Kontaktlochs, das ein Aspektverhältnis von fünf oder mehr aufweist, und auf dem peripheren Bereich des Kontaktlochs in einer gleichmäßigen Dicke von ungefähr 60 nm gebildet wurde.

In den Diagrammen von Fig. 7 repräsentieren die horizontalen Achsen einen Röntgenstrahlbeugungswinkel, und die vertikalen Achsen repräsentieren die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen in willkürlichen Einheiten. Des weiteren ist in den Diagrammen der Bereich des Beugungswinkels 2 $\theta$  der Röntgenstrahlen zwischen 140° und 170° das durch Messen einer Al-Komponente erhaltene Resultat, während der Bereich zwischen 84° und 89° das durch Messen einer Ti-Komponente erhaltene Resultat und der Bereich zwischen 90° und 96° das durch Messen einer Cl-Komponente erhaltene Resultat repräsentieren. Aus Fig. 7 ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäß gebildete Ti-Schicht keine Störstellen, sondern nur Ti-Atome enthält.

In den Fig. 3 und 4, die ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung darstellen, repräsentieren Teile, die durch dieselben Bezugszeichen repräsentiert sind wie diejenigen in den Fig. 1 und 2, dieselben Vorgänge wie im ersten Ausführungsbeispiel.

Bezugnehmend auf die Fig. 3, 4 und 5 werden nach den Schritten 11, 13, 15, 17 und 19 der Bildung der anfänglichen Opfermetallschicht, der ersten Spülung, der Bildung der atomaren Opfermetallschicht, der zweiten Spülung und der Bildung der atomaren Metallschicht zusätzlich Schritte 25 und 27 einer dritten Spülung und der Bildung einer atomaren Siliziumschicht durchgeführt, um auf diese Weise eine Metallsilicidschicht zu erzeugen. Der dritte Spülprozeß 25 wird in derselben Weise durchgeführt wie der erste und der zweite Spülprozeß 13 und 17. Die atomare Siliziumschicht wird auf einer atomaren Metallschicht durch Reagieren des Siliziumquellengases gebildet, das nach Abschluß des dritten Spülprozesses 25 in die Reaktionskammer 51 eingeleitet wird. Hierbei wird während der Bildung der Siliziumschicht die Temperatur des Halbleitersubstrates auf derselben Temperatur wie im dritten Spülprozeß 25 gehalten, d. h. bei 300°C bis 500°C. Analog zum ersten erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiel werden die Schritte 13, 15, 17, 19, 25 und 27, d. h. die erste Spülung, die Bildung der atomaren Opfermetallschicht, die zweite Spülung, die Bildung der atomaren Metallschicht, die dritte Spülung und die Bildung der atomaren Siliziumschicht, je nach Bedarf nacheinander wiederholt, so daß die atomaren Metallschichten und die atomaren Siliziumschichten alternierend übereinandergestapelt werden. Hierbei reagieren die atomare Metallschicht und die atomare Siliziumschicht miteinander, so daß sich eine Metallsilicidschicht bilden kann. Das Zusammensetzungsverhältnis der Metallsilicidschicht kann durch Steuerung der Dicken der atomaren Metallschicht und der atomaren Siliziumschicht verändert werden. Vorzugsweise werden als das Siliziumquellengas  $SiH_4$ -Gas,  $Si_2H_6$ -Gas,  $(CH_3)_3SiCl$ -Gas,  $CSi(CH_3)_3$ -Gas,  $((CH_3)_3Si)_2CH_2$ -Gas,  $(CH_3)_3Si(CH_3)_2Cl$ -Gas,  $(C_6H_5)_3SiCl_3$ -Gas,  $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$ -Gas,  $(CH_3)_2SiCl_2$ -Gas,  $((CH_3)_2Si)_n$ -Gas,  $(C_6H_5)_2SiCl_2$ -Gas,  $(C_6H_5)_2SiH_2$ -Gas,  $C_2H_5SiCl_3$ -Gas,  $Cl_3SiSiCl_3$ -Gas,  $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$ -Gas,  $CH_3SiCl_2H$ -Gas,  $(CH_3)(C_6H_5)SiCl_2$ -Gas,  $C_6H_5SiCl_3$ -Gas,  $SiBr_4$ -Gas,  $SiCl_4$ -Gas,  $SiF_4$ -Gas,  $SiL_4$ -Gas,  $(C_2H_5)_4Si$ -Gas,  $Si(C_2H_5)_4$ -Gas,  $Si(C_2H_5)_3$ -Gas,  $Si(C_2H_5)_2$ -Gas,  $CH_3SiCl_3$ -Gas,  $HSiCl_3$ -Gas,  $(C_2H_5)_3SiCl$ -Gas,  $CF_3Si(CH_3)_3$ -Gas,  $(CH_3)_3SiCl$ -Gas,  $(CH_3)_3SiH$ -Gas,  $(CH_3)_3SiC \equiv CH$ -Gas,  $(C_6H_5)_3Si(CH_3)_3$ -Gas,  $(C_2H_5)_3Si(CH_3)_3$ -Gas,  $(C_6H_5)_3SiCl$ -Gas,  $(C_6H_5)_3SiH$ -Gas,  $((CH_3)_2N)_3CH$ -Gas oder  $CH_2=CHSiCl_3$ -Gas.

Gemäß eines weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiels kann abhängig von der Art der atomaren Metallschicht eine gewünschte Metallsilicidschicht, wie eine TiSi-Schicht, eine TaSi-Schicht oder eine HfSi-Schicht gebildet werden. Außerdem kann eine Metallsilicidschicht mit ausgezeichneter Stufenbedeckung in einem Kontaktloch mit hohem Aspektverhältnis gebildet werden.

Somit können erfindungsgemäß, wie oben erläutert, eine Metallschicht oder eine Metallsilicidschicht mit ausgezeichneter Stufenbedeckung in einem Kontaktloch mit hohem Aspektverhältnis erzeugt werden. Dadurch läßt sich eine metallische Zwischenverbindung herstellen, die für hochintegrierte Halbleiterbauelemente geeignet ist.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Bildung einer Metallschicht eines Halbleiterbauelementes, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- Bilden einer atomaren Opfermetallschicht auf einem Halbleitersubstrat,
  - Entfernen der atomaren Opfermetallschicht und gleichzeitiges Bilden einer atomaren Metallschicht auf dem Halbleitersubstrat durch Reagieren der atomaren Opfermetallschicht mit einem Metallhalogenidgas und
  - Übereinanderstapeln einer Mehrzahl atomarer Metallschichten auf dem Halbleitersubstrat durch wenigstens einmaliges, abwechselndes Bilden der atomaren Opfermetallschicht und der atomaren Metallschicht.
- 5 2. Verfahren zur Bildung einer Metallsilicidschicht eines Halbleiterbauelementes, gekennzeichnete folgende Schritte:
- Bilden einer atomaren Opfermetallschicht auf einem Halbleitersubstrat,
  - Entfernen der atomaren Opfermetallschicht und gleichzeitiges Bilden einer atomaren Metallschicht auf dem Halbleitersubstrat durch Reagieren der atomaren Opfermetallschicht mit einem Metallhalogenidgas,
  - Bilden einer atomaren Siliziumschicht auf der atomaren Metallschicht und
  - abwechselndes Übereinanderstapeln einer Mehrzahl atomarer Metallschichten und einer Mehrzahl atomarer Siliziumschichten auf dem Halbleitersubstrat durch wenigstens einmaliges, aufeinanderfolgendes Bilden der atomaren Opfermetallschicht, der atomaren Metallschicht und der atomaren Siliziumschicht.
- 10 3. Verfahren zur Bildung einer Metallsilicidschicht eines Halbleiterbauelementes, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
- Bilden einer atomaren Siliziumschicht auf einem Halbleitersubstrat,
  - Bilden einer atomaren Opfermetallschicht auf der atomaren Siliziumschicht,
  - Entfernen der atomaren Opfermetallschicht und gleichzeitiges Bilden einer atomaren Metallschicht auf dem Halbleitersubstrat durch Reagieren der atomaren Opfermetallschicht mit einem Metallhalogenidgas und
  - alternierendes Übereinanderstapeln einer Mehrzahl atomarer Siliziumschichten und einer Mehrzahl atomarer Metallschichten auf dem Halbleitersubstrat durch wenigstens einmaliges aufeinanderfolgendes Bilden der atomaren Siliziumschicht, der atomaren Opfermetallschicht und der atomaren Metallschicht.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiter gekennzeichnet durch den Schritt der Bildung einer anfänglichen Opfermetallschicht auf dem Halbleitersubstrat vor dem Schritt der Bildung der atomaren Opfermetallschicht.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Halbleitersubstrat während der Bildung der anfänglichen Opfermetallschicht auf 300°C bis 500°C geheizt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die anfängliche Opfermetallschicht aus dem gleichen Material gebildet wird wie die atomare Opfermetallschicht.
- 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die anfängliche Opfermetallschicht unter Verwendung des gleichen Reaktionsgases gebildet wird, wie es zur Bildung der atomaren Opfermetallschicht verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Halbleitersubstrat während der Bildung der atomaren Schichten auf 300°C bis 500°C geheizt wird.
- 35 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die Gibbssche freie Energie einer Metallatom der atomaren Opfermetallschicht und ein Halogenatom des Metallhalogenidgases enthaltenden Zusammensetzung höher ist als diejenige des Metallhalogenids.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die atomare Opfermetallschicht durch Reagieren eines Opfermetallquellengases mit einem reduzierenden Gas gebildet wird.
- 40 11. Verfahren nach Anspruch 10, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als reduzierendes Gas  $H_2$ -Gas oder Silan-Gas verwendet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Metallhalogenidgas aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus  $TiCl_4$ -Gas,  $TaCl_5$ -Gas,  $HfCl_4$ -Gas,  $ZrCl_4$ -Gas,  $TiI_4$ -Gas,  $TaI_5$ -Gas,  $HfI_4$ -Gas,  $ZrI_4$ -Gas,  $TiBr_4$ -Gas,  $TaBr_5$ -Gas,  $HfBr_4$ -Gas,  $ZrBr_4$ -Gas,  $TiF_4$ -Gas,  $TaF_5$ -Gas,  $HfF_4$ -Gas und  $ZrF_4$ -Gas besteht.
- 45 13. Verfahren nach Anspruch 12, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als Metallhalogenidgas  $TiCl_4$ -Gas verwendet wird und die Opfermetallschicht aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einer Al-Schicht, einer La-Schicht, einer Pr-Schicht, einer In-Schicht, einer Ce-Schicht, einer Nd-Schicht und einer Be-Schicht besteht.
14. Verfahren nach Anspruch 13, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die für die Al-Schicht, die La-Schicht, die Pr-Schicht, die In-Schicht, die Ce-Schicht, die Nd-Schicht und die Be-Schicht verwendeten Opfermetallquellengase Vorläufer sind, die Al, La, Pr, In, Ce, Nd bzw. Be enthalten.
- 50 15. Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Al-haltige Vorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus  $(C_4H_9)_2AlH$ ,  $(C_4H_9)_3AlH$ ,  $(C_2H_5)_3Al$ ,  $(CH_3)_3Al$ ,  $AlH_3N(CH_3)_3$ ,  $(CH_3)_2AlH$  und  $(CH_3)_2C_2H_5N:AlH_3$  besteht.
16. Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der La-haltige Vorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus  $(C_5H_5)_3La$  und  $(C_2H_7C_4H_4)_3La$  besteht.
- 55 17. Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Pr-haltige Vorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus  $(C_5H_5)_3Pr$  und  $(C_3H_7C_5H_4)_3Pr$  besteht.
18. Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der In-haltige Vorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus  $C_2H_5In$ ,  $(CH_3)_3C_3In$ ,  $(C_2H_5)_3In$  und  $(CH_3)_3In$  besteht.
- 60 19. Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Ce-haltige Vorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus  $(C_5H_5)_3Ce$  und  $((C_5H_5)C_5H_4)_3Ce$  besteht.
20. Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Nd-haltige Vorläufer aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus  $(C_5H_5)_3Nd$  und  $(C_3H_7C_5H_4)_3Nd$  besteht.
21. Verfahren nach Anspruch 14, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Be-haltige Vorläufer  $Be(C_2H_5)_2$  ist.
- 65 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 19, weiter gekennzeichnet durch den Schritt des Spülns des peripheren Bereichs der resultierenden Struktur mit der gebildeten anfänglichen Opfermetallschicht oder atomaren Metallschicht mit einem Inertgas vor Durchführen des Schrittes zur Bildung der atomaren Opfermetallschicht oder der atomaren Siliziumschicht.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, weiter gekennzeichnet durch den Schritt des Spülens des peripheren Bereichs der resultierenden Struktur mit der gebildeten atomaren Opfermetallschicht mit einem Inertgas vor Durchführen des Schrittes zur Bildung der atomaren Metallschicht.
24. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als das jeweilige Inertgas  $N_2$ -Gas oder Ar-Gas verwendet wird. 5
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, weiter gekennzeichnet durch einen Schritt zur Bildung einer ohmschen Schicht an der Grenzfläche zwischen dem Halbleitersubstrat und der Mehrzahl atomarer Metallschichten durch Reagieren der Mehrzahl atomarer Metallschichten mit dem Halbleitersubstrat unter Verwendung eines Temperprozesses nach dem Schritt des Übereinanderstapelns der mehreren atomaren Metallschichten.
26. Verfahren nach Anspruch 25, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Tempervorgang mit einem Atmosphären- 10 gas durchgeführt wird, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Ar-Gas,  $N_2$ -Gas und  $NH_3$ -Gas besteht.
27. Verfahren nach Anspruch 25 oder 26, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die ohmsche Schicht eine Metallsilicidschicht ist.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 27, weiter dadurch gekennzeichnet, daß die atomare Siliziumschicht durch eine Reaktion mit einem Siliziumquellengas gebildet wird. 15
29. Verfahren nach Anspruch 28, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Siliziumquellengas aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus  $SiH_4$ -Gas,  $Si_2H_6$ -Gas,  $(CH_3)_2SiC \equiv CSi(CH_3)_3$ -Gas,  $((CH_3)_3Si)_2$ -Gas,  $(CH_3)_3CSi(CH_3)_2Cl$ -Gas,  $(C_6H_5)_3SiCl_3$ -Gas,  $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$ -Gas,  $(CH_3)_2SiCl_2$ -Gas,  $((CH_3)_2Si)_n$ -Gas,  $C_6H_5)_2SiCl_2$ -Gas,  $(C_6H_5)_2SiH_2$ -Gas,  $C_2H_5SiCl_3$ -Gas,  $Cl_3SiSiCl_3$ -Gas,  $(CH_3)_2SiSi(CH_3)_2$ -Gas,  $CH_3SiC_2H_5$ -Gas,  $(CH_3)(C_6H_5)SiCl_2$ -Gas,  $C_6H_5SiCl_3$ -Gas,  $SiBr_4$ -Gas,  $SiCl_4$ -Gas,  $SiF_4$ -Gas,  $SiH_4$ -Gas,  $(C_{32}H_{16}N_8)SiCl_2$ -Gas,  $Si(Si(CH_3)_3)_4$ -Gas, 20  $Si(CH_3)_4$ -Gas,  $CH_3SiCl_3$ -Gas,  $HSiCl_3$ -Gas,  $(C_2H_5)_3SiCl$ -Gas,  $CF_3Si(CH_3)$ -Gas,  $(CH_3)_3SiCl$ -Gas,  $(CH_3)_3SiH$ -Gas,  $(CH_3)_3SiC \equiv CH$ -Gas,  $(C_5H_5)Si(CH_3)_3$ -Gas,  $(C_5(CH_3)_5)Si(CH_3)_3$ -Gas,  $(C_6H_5)_3SiCl$ -Gas,  $(C_6H_5)_3SiH$ -Gas,  $((CH_3)_2N)_3CH$ -Gas und  $CH_2=CHSiCl_3$ -Gas besteht.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 29, weiter gekennzeichnet durch einen Temperschritt bei einer vorgegebenen Temperatur nach dem alternierenden Aufeinanderstapelns der atomaren Metallschichten und der atomaren Siliziumschichten auf dem Halbleitersubstrat.
31. Verfahren nach Anspruch 30, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Tempern mittels eines schnellen thermischen Prozesses, eines Temperofenprozesses oder einer thermischen Behandlung im Vakuum durchgeführt wird. 25

---

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

---

FIG. 1

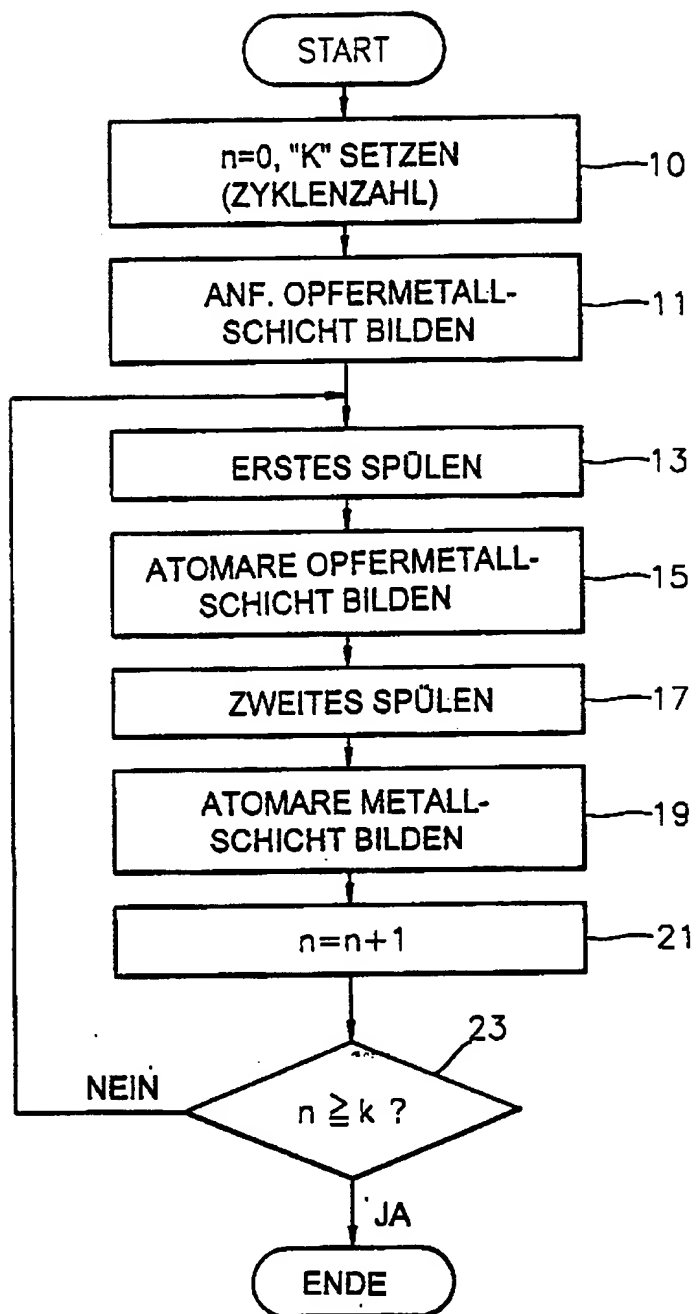


FIG. 2

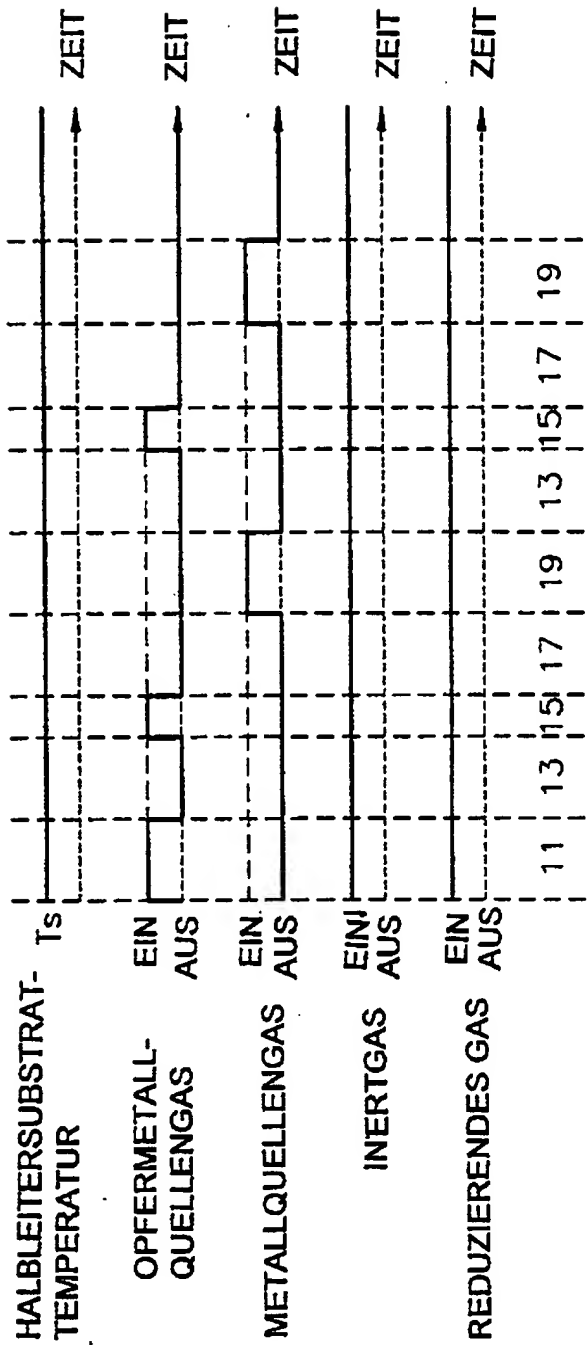


FIG. 3

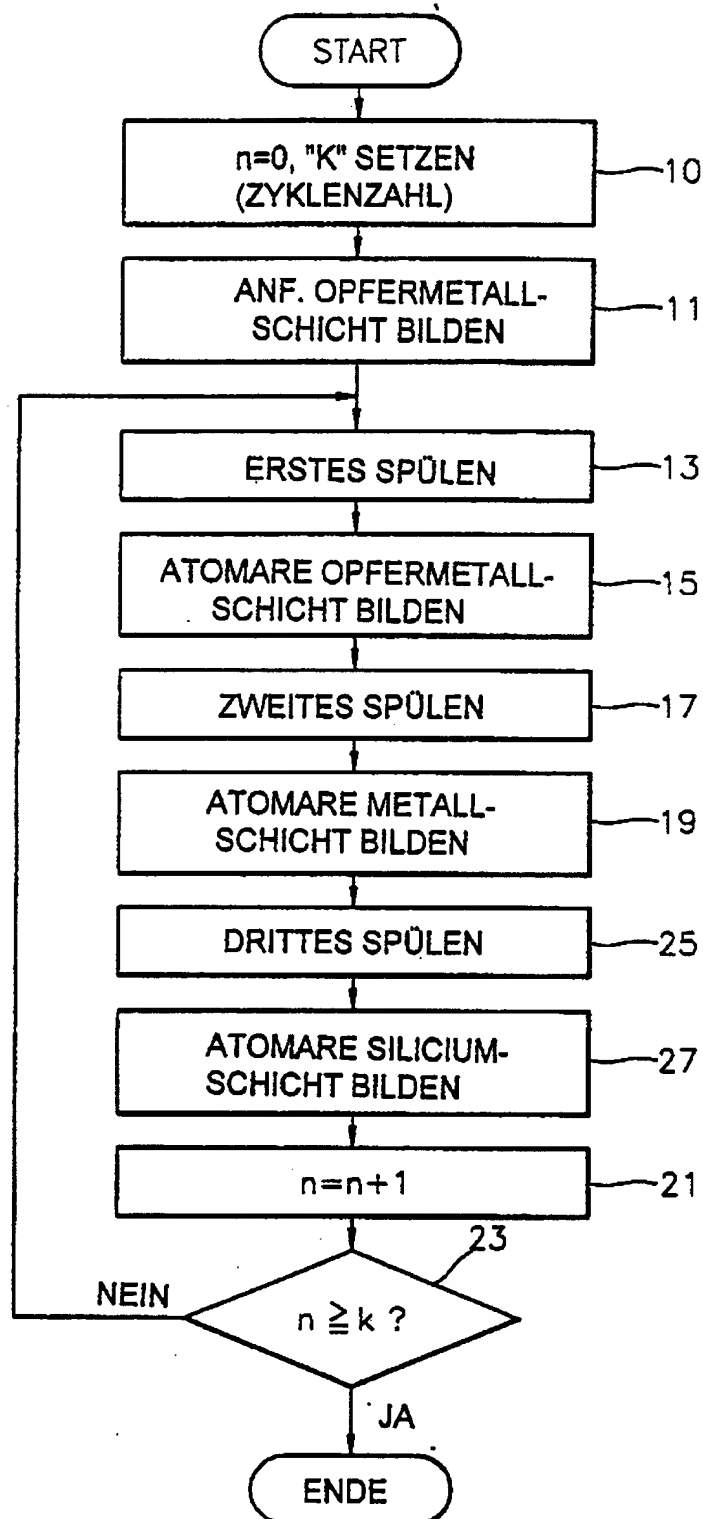


FIG. 4

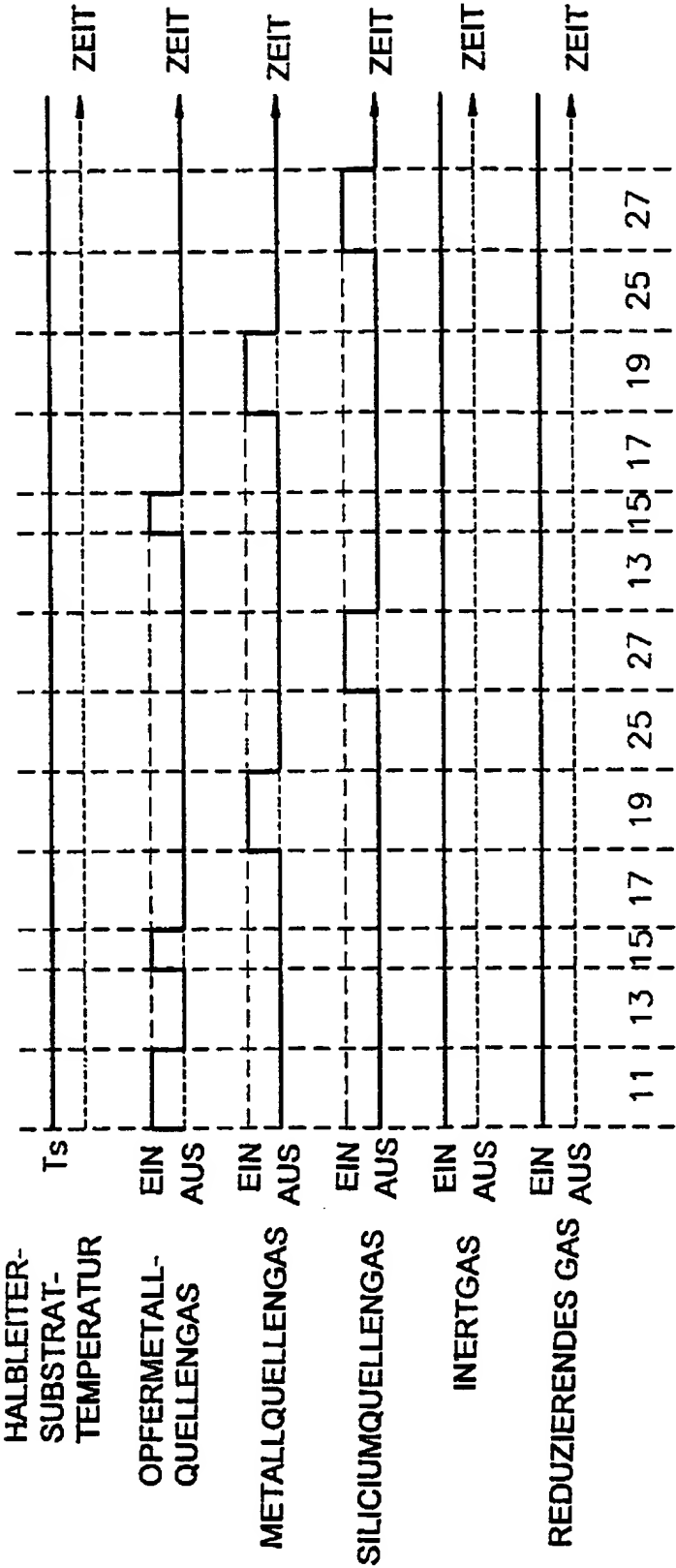


FIG. 5

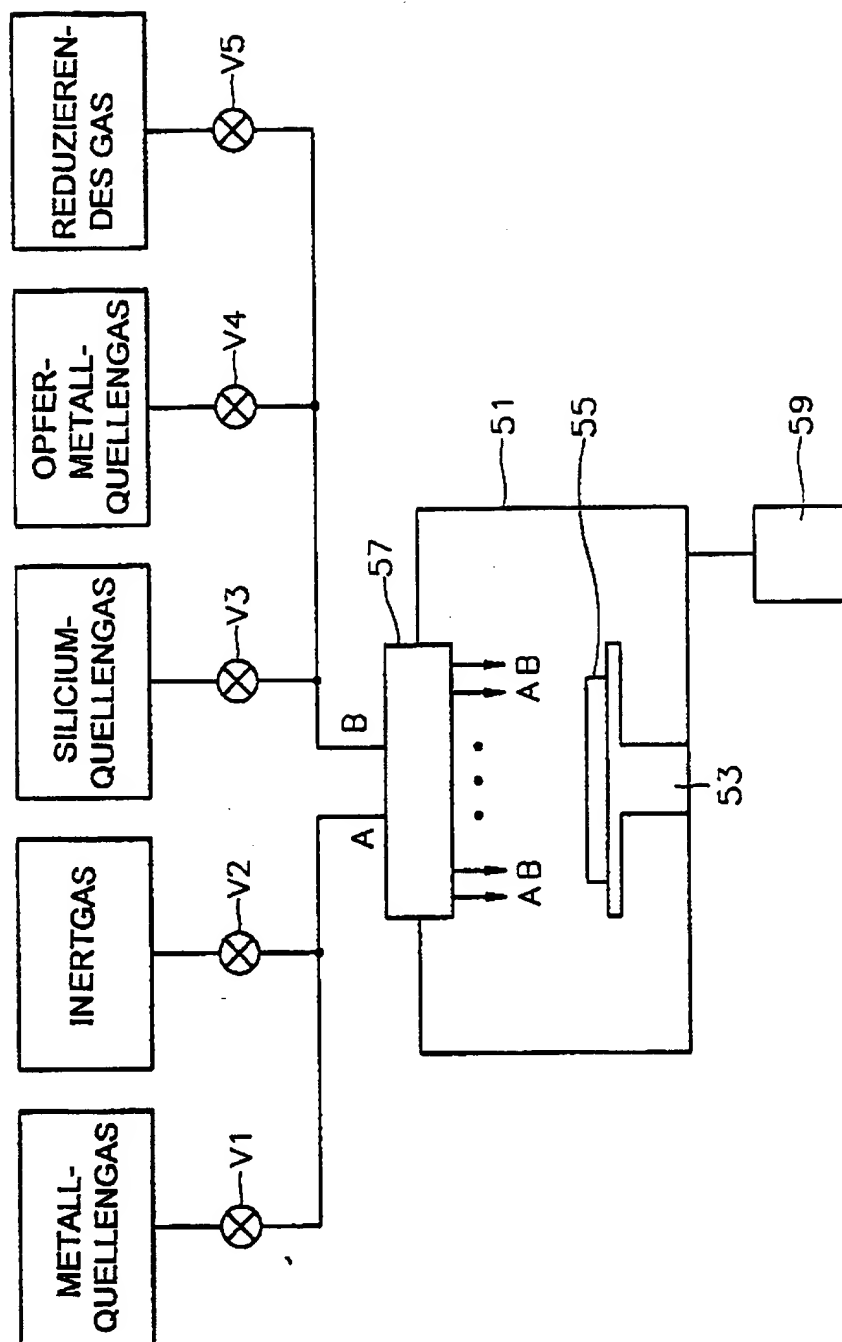




FIG. 6

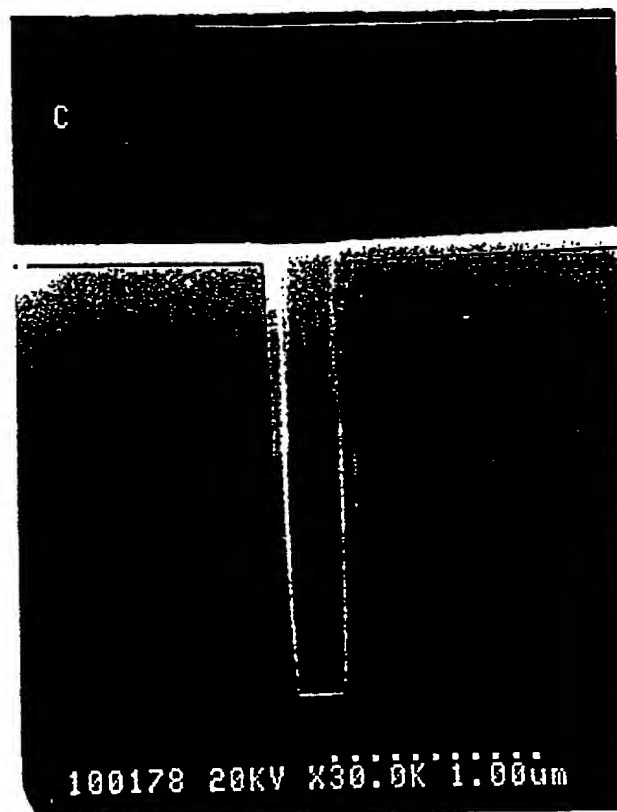
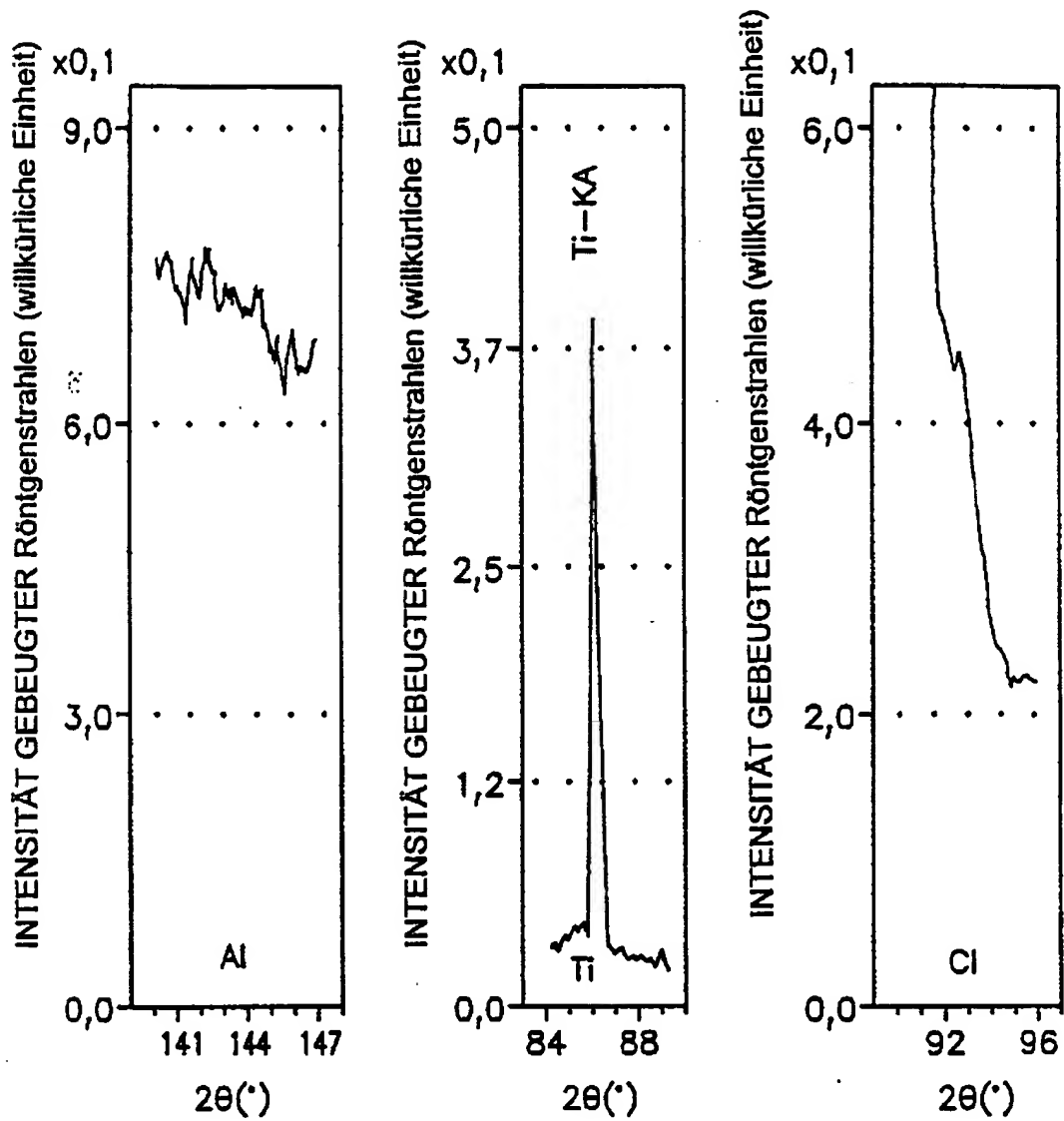


FIG. 7



5/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012543583 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-349689/199930

Related WPI Acc No: 1999-546911

XRAM Acc No: C99-103202

XRFX Acc No: N99-261538

**Formation of conductive metal layer on semiconductor substrate**

Patent Assignee: SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD (SMSU )

Inventor: CHAE Y; KANG S; LEE S; PARK C; CHAE Y S; KANG S B; LEE S I; PARK  
C S

Number of Countries: 006 Number of Patents: 008

**Patent Family:**

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
GB 2332980	A	19990707	GB 988827	A	19980424	199930 B
DE 19820147	A1	19990701	DE 1020147	A	19980506	199932
CN 1221979	A	19990707	CN 98108477	A	19980514	199945
KR 99062428	A	19990726	KR 9822577	A	19980616	200043
US 6174809	B1	20010116	US 98212090	A	19981215	200106
KR 269328	B1	20001016	KR 9822577	A	19980616	200138
TW 439151	A	20010607	TW 98106228	A	19980423	200175
GB 2332980	B	20020612	GB 988827	A	19980424	200239

Priority Applications (No Type Date): KR 9782126 A 19971231

**Patent Details:**

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
GB 2332980	A		38	H01L-021/285	
DE 19820147	A1			H01L-021/3205	
CN 1221979	A			H01L-021/3205	
KR 99062428	A			C23C-016/42	
US 6174809	B1			H01L-021/44	
KR 269328	B1			H01L-021/28	
TW 439151	A			H01L-021/3205	
GB 2332980	B			H01L-021/285	

Abstract (Basic): GB 2332980 A

NOVELTY - The method comprises (a) forming a sacrificial metal atomic layer on the substrate (55), (b) removing the sacrificial metal atomic layer and concurrently forming a metal atomic layer on the substrate by reacting the sacrificial layer with a metal halide gas, and (c) stacking metal atomic layers on the substrate by alternately forming the sacrificial atomic layer and the metal atomic layer at least once.

USE - For forming a conductive metal layer on a semiconductor substrate to provide a highly integrated device.

ADVANTAGE - The process provides the device having a shallow junction, and a conductive layer having excellent reliability i.e. a barrier metal layer or ohmic layer.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows the apparatus used to form the conductive layer.

Reaction chamber (51)

Susceptor (53)

Semiconductor substrate (55)

Shower head (57)

Vacuum pump (59)

pp; 38 DwgNo 5/7

Title Terms: FORMATION; CONDUCTING; METAL; LAYER; SEMICONDUCTOR; SUBSTRATE

Derwent Class: E11; E12; E19; E37; L03; U11

International Patent Class (Main): C23C-016/42; H01L-021/28; H01L-021/285;  
H01L-021/3205; H01L-021/44

International Patent Class (Additional): H01L-021/283; H01L-021/768